

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-15172

(P2001-15172A)

(43)公開日 平成13年1月19日(2001.1.19)

(51)Int.Cl.⁷

H 0 1 M 10/40

4/02

4/58

識別記号

F I

H 0 1 M 10/40

4/02

4/58

テームコード*(参考)

Z 5 H 0 0 3

A 5 H 0 1 4

D 5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 13 頁)

(21)出願番号 特願平11-240599

(22)出願日 平成11年8月26日(1999.8.26)

(31)優先権主張番号 特願平11-118296

(32)優先日 平成11年4月26日(1999.4.26)

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 前川 幸雄

東京都港区西麻布2丁目26番30号 富士写真フイルム株式会社内

(74)代理人 100073874

弁理士 萩野 平 (外4名)

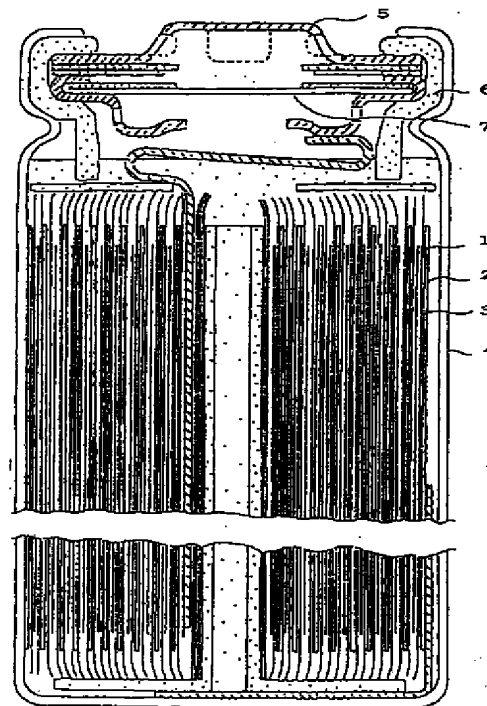
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 非水二次電池およびその製造方法

(57)【要約】

【課題】 高容量の非水二次電池を提供する。

【解決手段】 リチウム含有遷移金属複合酸化物を主体とした正極活物質を含有する正極シート、リチウムを吸蔵、放出可能な炭素材料を含有する負極シートおよびリチウム塩を含む非水電解質を有する非水二次電池において、補助層を介してリチウムを主体とした金属箔が予め貼付された構成の負極シートと、芳香族化合物を添加剤として含有する非水電解質を用いる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウム含有遷移金属複合酸化物を主体とした正極活物質を含有する正極シート、リチウムを吸蔵、放出可能な炭素材料を含有する負極シートおよびリチウム塩を含む非水電解質を有する非水二次電池において、負極シートが補助層を有し、この補助層を介してリチウムを主体とした金属箔が予め負極シートに貼付された構成であり、かつ、非水電解質が添加剤として少なくとも1種のヒドラジン誘導体及び／又は芳香族化合物を含有することを特徴とする非水二次電池。

【請求項2】 前記補助層が水不溶性の粒子を含み、該水不溶性の粒子が導電性の粒子と実質的に導電性を持たない粒子の混合物であることを特徴とする請求項1に記載の非水二次電池。

【請求項3】 前記負極シートに使用される炭素材料が、難黒鉛化炭素材料および黒鉛系炭素材料の少なくとも1種を含有することを特徴とする請求項1または2に記載の非水二次電池。

【請求項4】 前記非水電解質に含有されるヒドラジン誘導体が、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アシル基、オキシカルボニル基、またはスルホニル基で置換されていることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の非水二次電池。

【請求項5】 前記非水電解質に含有される芳香族化合物の添加剤が、O、NおよびSから選ばれる少なくとも1種の原子を含む環状構造を有することを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の非水二次電池。

【請求項6】 前記非水電解質に含有される芳香族化合物の添加剤が、O、NおよびSから選ばれる少なくとも1種の原子を含む芳香環または環状カーボネートを含む芳香環を有することを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の非水二次電池。

【請求項7】 前記非水電解質が、溶媒としてプロピレンカーボネートを含有することを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の非水二次電池。

【請求項8】 前記正極活物質が、 Li_xMO_2 ($M = Co, Ni, Fe$ および Mn から選ばれる少なくとも1種の原子、 $x = 0.02$ 以上 1.2 以下) を含む材料および $Li_yMn_2O_4$ ($y = 0.02$ 以上 2 以下) で表されるスピネル構造を有する材料から選ばれる少なくとも1種を用いることを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載の非水二次電池。

【請求項9】 リチウムを吸蔵、放出可能な炭素材料を主体とした層を含む負極シート、正極シート、リチウム塩を含む非水電解質およびセパレーターから構成される非水二次電池の製造法において、

a) 負極シートが少なくとも1層の水不溶性の粒子を含む補助層を有し、この補助層上にリチウムを主体とした金属材料が重ね合わされ、

b) 非水電解液が添加剤として少なくとも1種のヒドラ

ジン誘導体及び／又は芳香族化合物を含有し、かつ、
c) 電池を組み立てた後、エージングすることにより、リチウムが負極シートに挿入されることを特徴とする非水二次電池の製造方法。

【請求項10】 前記リチウムを主体とした金属材料を重ね合わせるパターンが、負極シート上の全面、ストライプ状、棒状および円板状の少なくとも1種のパターンである請求項9の非水二次電池の製造方法。

【請求項11】 前記補助層が水不溶性の導電性粒子を含む請求項9または10記載の非水二次電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は炭素負極材料に予めリチウムを担持した材料を使用した高容量を有する新規非水二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、携帯型のパソコンや携帯電話の普及に伴い、二次電池の高容量化に対する要望が強まり、リチウム含有遷移金属複合酸化物を正極、リチウムを吸蔵、放出可能な炭素材料を負極とした構成のリチウムイオン非水二次電池は、高電圧、軽量でエネルギー密度が大きいという特徴から小型二次電池の主役の座を占めるに至っている。電池需要の拡大に伴いユーザーからの高エネルギー密度の要求はますます強くなってきており、民生用電池の高エネルギー密度化と将来の電気自動車電源を視野に入れた活物質開発が精力的に進められている。

【0003】特に負極に用いられている炭素材料の開発は活発で、最近ではリチウム吸蔵の理論限界とされる LiC_6 ($372mAh/g$) を超える高容量炭素材料も見いだされるに至り、「炭素中の空隙にリチウムイオンクラスターの生成」「 LiC_2 組成のリチウム黒鉛層間化合物の生成」「芳香族分子末端の炭素とリチウムの共有結合」「芳香族分子とリチウムイオンからなるイオン錯体の生成」などの吸蔵機構が提案されている。

【0004】二次電池の高容量化には、炭素材料の高容量化とともに、炭素材料の初期の充放電効率の向上が極めて重要である。即ち、炭素材料の初期の充放電効率が低く、充電過程で負極に吸蔵されたリチウムの一部が複数の不可逆的な副反応を起こし放電過程で正極へリチウムが戻らない場合には、消費分のリチウムを補償するため二次電池に予め正極活物質であるリチウム含有金属酸化物を余分に組み込むことが必要となるため、結果として二次電池容量低下をもたらす。これまでの炭素材料の原料や焼成条件、電極シート構成、電解液構成、電池製造工程の最適化などが精力的に進められ初期の充放電効率が向上してきたが未だ100%には及んでいないし、比較的初期の充放電効率が良好なグラファイト系の炭素材料は電解液の溶媒としてプロピレンカーボネートを使

用した場合、初期の充放電効率が低下する欠点を有している。

【0005】炭素材料において初期充放電効率を向上する技術としては、既に炭素材料にリチウムを予め担持して充放電ロス分を補償し、初期充放電効率の向上を図ることが提案されている。特開平5-28, 985号には、フェノール樹脂を不活性雰囲気下で焼成して得られるポリアセン類似構造を有する炭素材料にリチウムを予め担持して充放電ロス分の補償を図ることが提案されている。リチウムの担持法は電解法、気相法、液相法、イオン注入法など公知の方法から適宜選択との記載に留まり、具体的な実施例は開示されていない。以後の特開平5-28, 986号、同5-28, 987号、同5-29, 023号、同5-159, 805号、同5-159, 806号、同5-159, 806号、同5-325, 965号、同5-325, 972号、同6-20, 722号、同6-203, 833号の提案についても同様に具体的な開示は示されていない。

【0006】特開平7-808, 852号(WO95/08852)の炭素材料にリチウムを予め担持するための具体的な方法の開示は、リチウム金属を対極とした電気化学セルを用いてリチウム金属電位以下の電位の印可によって予め炭素材料にリチウムをドーブした後電池を組立てる方法と、負極シートにリチウム金属を貼付した後電池を組立てる方法であるが、この両方法で予めリチウムをドーブすると、炭素負極シートは極めて反応活性が高いため、二次電池への加工を高精度の脱水雰囲気下で行った場合にも劣化が大きく目論見通りの高エネルギー密度を確保することは困難である。更にドーブした炭素負極シートでは曲げ強度の著しい低下が起こり特に円筒型電池では負極シートの巻回が困難で集電体から電極層の剥離に起因する内部抵抗の上昇が多発する。このように、炭素材料にリチウムを予備挿入する方法では、携帯型パソコンや携帯電話に用いられる円筒型電池や角型電池の生産上の大きな障害があり、好ましくない。また、それ以降の特開平8-64, 247号、同8-64, 248号、同8-64, 249号、同8-64, 250号、同8-64, 251号、同8-64, 252号、同8-162, 159号などに記載されている方法も実質的に同様の難点を有するため好ましくない。

【0007】特開平8-64, 247号の炭素材料を含有する負極シートの外周の上部および下部の両面にリチウム金属箔を直接貼付した負極シートを予め作成した後電池を作成する方法は、炭素材料とリチウム金属箔とが発熱を伴って反応し、内部抵抗の上昇するため好ましくない。

【0008】特開平8-162, 161号の電池缶の底に円盤状リチウムを設置し、負極集電体の端部との接触を利用して炭素材料へのリチウムの電気化学的ドーピングする方法は、負極シートへのリチウムドーピング濃度

の均一化が困難で、ドーピングに長時間を要するため好ましくない。更に、加工負荷も増大するため好ましくない。

【0009】また、特開平8-255, 633号、同8-255, 634号、同8-255, 635号の充電で炭素負極材料に移動した正極シートのリチウム減少分を、電池内に設置したリチウム金属から抵抗を介した補償を電池内で行う方法は、部材および加工工程の増加、正極シートへのリチウム濃度の不均一化などが製造上の制約となる。さらに、特開平9-102, 328号の銅エキスパンドメタルにリチウム金属箔をローラーで埋め込んで作成したリチウムユニットを負極の間に挟み込んで電池を組み立てる方法では、リチウムユニット作成が難しい、リチウムユニットの薄層化が困難などの制約があり好ましくない。

【0010】さらに、特開平8-255, 633号で提案されている負極活物質にグラファイトを用いたリチウムイオン二次電池において芳香環を有するカーボネートを含有する電解液を用いることにより不可逆容量を減少する方法では、第一サイクル効率が70~80%に留まる。

【0011】このような数多くの提案は、炭素材料にリチウムを予め担持し充放電ロス分を補償して初期充放電効率の向上を図り、非水二次電池を高容量化するニーズが高いことを端的に示している。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、炭素材料にリチウムを予め担持して充放電ロス分を補償して、初期充放電効率の向上を図り、かつ、生産性の優れた高容量非水二次電池を提供することである。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明の課題は、リチウム含有遷移金属複合酸化物を主体とした正極活物質を含有する正極シート、リチウムを吸蔵、放出可能な炭素材料を含有する負極シートおよびリチウム塩を含む非水電解質を有する非水二次電池において、負極シートが、補助層を介してリチウムを主体とした金属箔が予め貼付された構成であり、非水電解質には少なくとも1種のヒドラジン誘導体及び／又は芳香族化合物を含有することを特徴とする非水二次電池により達成することができた。

【0014】

【発明の実施の形態】以下、本発明の非水二次電池について詳述する。本発明の目的である高エネルギー密度を有する非水二次電池は、リチウムを主体とした金属箔が補助層を介して設置された炭素材料を含有する負極シートを作成した後、正極シート、セパレーターと共に非水二次電池を組立て、少なくとも1種のヒドラジン誘導体及び／又は芳香族化合物を含有する電解液を注液した後、エージングすることにより炭素材料へのリチウムの予備担持が実質的に達成される。好ましいリチウム予備

担持量は負極材料のリチウムとの不可逆的な副反応の量、即ち、初期サイクルの充放電効率を指標として、適宜、最適量が選択される。

【0015】エージングは0～80℃の間で1日から20日間が好ましいが、20～60℃の間で4日から10日間が特に好ましい。

【0016】リチウムを主体とした金属箔を圧着する部分は、負極シート上であれば任意の位置でよい。重ね合わせパターンは厚さ一定の金属箔を負極シート全面に重ね合わせることが好ましいが、負極シート全面でなくストライプ（縦・横）、枠状など部分的に重ね合わせも用いられ得る。ストライプの重ね合わせの間隔は一定であることが好ましいが、一定でなくともよい。また、縦方向と横方向とを組み合わせた格子状のパターンを用いることもできる。リチウムを主体とした金属箔を負極材料に重ね合わせる方法としては、ロール転写法あるいはボード転写法が用いられる。

【0017】ロール転写法とは任意の大きさに切断した金属箔をロールにいったん張り付けた後、カレンダープレスしながら連続的に負極シート上に貼り付ける方法である。ロールは双ローラーを用いることが張り付き性向上の観点から好ましい。ロールの大きさは任意でよいが、直径0.5～100cmのものを用いることが好ましく、より好ましくは1～50cmのものである。ロール材質はリチウムと反応しにくい材質が好ましく、ポリオレフィン（ポリエチレン、ポリプロピレンなど）、ポリイミド、ポリカーボネートなどのポリマーやステンレス、モリブデン等の金属製のものが好ましい。ボード転写法とは任意の大きさに切断した金属箔を平面上にいったん張り付けた後、プレスしながら負極シート上に貼り付ける方法である。ボードの材質はロール材質と同様のものが好ましい。

【0018】リチウムを主体とした金属箔として好ましいものは、例えば、Li-Al、Li-Al-Mn、Li-Al-Mg、Li-Al-Sn、Li-Al-In、Li-Al-Cdなどであり、リチウムと合金可能な金属として好ましいものは、例えば、Al、Al-Mn、Al-Mg、Al-Sn、Al-Inなどである。金属箔のリチウム含量は90%以上であることが好ましく、98%以上であることが最も好ましい。リチウム箔の厚さは均一性の観点から重要であり、1～100μmであることが好ましく、5～50μm以下であれば更に好ましく、10～40μm程度が最も好ましい。

【0019】リチウムを主体とした金属箔は負極材料との発熱を伴う急激な反応を避けるために、合剤層上にさらに少なくとももう一層の水不溶性の粒子を含み負極材料を含有しない補助層を設け、その上に圧着される。

【0020】本発明に於いて、負極シートに設けられた補助層は少なくとも一層からなり、同種又は異種の複数層により構成されていてもよい。これらの補助層は実質

的に電子伝導性を持たない絶縁性の層であってもよいし、導電性の層であってもよい。更に、導電性の層と絶縁性の層とが積層した形態であってもよい。補助層の厚みは、0.2μm以上40μm以下が好ましく、0.3μm以上20μm以下がより好ましい。補助層は、水不溶性の絶縁性粒子、水不溶性の導電性粒子、有機ポリマー材料から構成される。本発明の水不溶性の絶縁性粒子としては、無機物粒子、有機物粒子を挙げることができる。

10 【0021】無機物粒子としては金属および非金属元素のカルコゲナイト（例えば、硫化物、酸化物）、炭化物、ケイ化物、窒化物を挙げることができる。カルコゲナイトでは酸化物が好ましく、還元されにくい酸化物が好ましい。

【0022】これらの酸化物としては、例えば、Al₂O₃、As₄O₆、B₂O₃、BaO、BeO、CaO、Li₂O、K₂O、Na₂O、In₂O₃、MgO、Sb₂O₅、SiO₂、SrO、ZrO₄が挙げられる。これらの中で、Al₂O₃、BaO、BeO、CaO、K₂O、Na₂O、MgO、SiO₂、SrO、ZrO₄が特に好ましい。これらの酸化物は、単独であっても、複合酸化物であっても良い。複合酸化物として好ましい化合物としては、ムライト（3Al₂O₃・2SiO₂）、ステアタイト（MgO・SiO₂）、フォルステライト（2MgO・SiO₂）、コージェライト（2MgO・2Al₂O₃・5SiO₂）等を挙げることが出来る。炭化物、珪化物、窒化物のなかでは、SiC、窒化アルミニウム（AlN）、BN、BPが絶縁性が高くかつ化学的に安定で好ましく、特にBeO、Be、BNを焼結助剤として用いたSiCが特に好ましい。これらの絶縁性の無機化合物粒子は、生成条件の制御や粉碎等の方法により、0.1μm以上、20μm以下、特に好ましくは0.2μm以上、15μm以下の粒子にして用いる。

【0023】有機物粒子としては架橋されたラテックス又はフッ素樹脂の粉状体が好ましく、300℃以下で分解したり皮膜を形成しないものが好ましい。より好ましいのはテフロン粉末である。

【0024】水不溶性の導電性粒子としては、金属、金属酸化物、金属繊維を挙げることが出来る。

40 【0025】金属粉末としては、リチウムとの反応性が低く合金を形成しにくい、銅、ニッケル、鉄、モリブデン、チタン、タングステン、タンタルが好ましい。これらの金属粉末の形は、針状、柱状、板状、塊状のいずれでもよく、最大径が0.02μm以上、20μm以下が好ましく、0.1μm以上、10μm以下がより好ましい。これらの金属粉末は、表面が過度に酸化されていないものが好ましく、酸化されているときには還元雰囲気中で熱処理することが好ましい。

50 【0026】補助層に含まれる導電性粒子の割合は2.5重量%以上、96重量%以下が好ましく、5重量%以

上、95重量%以下がより好ましく、10重量%以上、93重量%以下が特に好ましい。

【0027】本発明の補助層に実質的に導電性を持たない粒子および／または導電性の粒子とともに使用される有機ポリマー材料としては、後で述べる電極合剤を形成する時に用いる結着剤を挙げることができる。粒子と有機ポリマーの比率は両者の総重量に対して、粒子が40重量%以上96重量%以下が好ましく、50重量%以上94重量%以下がより好ましい。

【0028】補助層の塗設方式は、集電体上に、リチウムを可逆的に吸蔵放出可能な材料をである金属または半金属族酸化物を主体とした合剤を塗設した後に、補助層を順次塗設する逐次方式でもよいし、合剤層と補助層を同時に塗設する同時塗布方式であってもよい。

【0029】炭素材料の初期の充放電効率の向上を図るために、本発明の電池には上述の方法による負極シート作製に加えて、添加剤として少なくとも1種のヒドラジン誘導体及び／又は芳香族化合物を含有させた電解質を使用する。

【0030】電解液に添加されるヒドラジン誘導体は、窒素が置換もしくは無置換のアルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アシル基、オキシカルボニル基、およびスルフォニル基によって置換されていることが好ましい。好ましい置換もしくは無置換のアルキル基は総炭素数1ないし12であり、例えば、メチル、エチル、イソプロピル、n-ブチル、アリル、シクロヘキシル、ベンジルなどが挙げられる。好ましい置換もしくは無置換のアリール基は総炭素数6ないし20であり、例えば、フェニル、ナフチルなどが挙げられる。好ましい置換もしくは無置換のヘテロ環基は総炭素数1ないし12であり、例えば、ピリジル、ピラジル、キノリル、フリル、チエニル、ベンズイミダゾリル、インダゾリルなどが挙げられる。好ましい置換もしくは無置換のアシル基は総炭素数1ないし12であり、例えば、ホルミル、アセチル、ピバロイル、ベンゾイルなどが挙げられる。好ましい置換もしくは無置換のオキシカルボニル基は総炭素数1ないし12であり、例えば、メトキシカルボニル、n-ブトキシカルボニル、ベンジルオキシカルボニル、フェノキシカルボニルなどが挙げられる。好ましいスルホニル基は、例えば、メチルスルホニル、フェニルスルホニル、p-トールエンスルホニルなどが挙げられる。電解液に添加されるヒドラジン誘導体の具体例としては、1, 2-ビス(メトキシカルボニル)-1, 2-ジメチルヒドラジン、1, 2-ビス(エトキシカルボニル)-1, 2-ジメチルヒドラジン、1, 2-ビス(n-ブトキシカルボニル)-1, 2-ジメチルヒドラジン、1, 2-ビス(エトキシカルボニル)-1-メチル-2-フェニルヒドラジン、1, 2-ビス(エトキシカルボニル)-1, 2-ジフェニルヒドラジンなどが挙げられる。

【0031】電解液に添加される芳香族化合物の具体例

としては、ベンゼン・フラン・チオフェン・ピリジンなどの単環芳香族化合物、ナフタレン・アントラセンなどの同種の環状構造からなるアセン類、インデン・フルオレンなどの異種の環状構造を有する炭化水素系芳香族化合物、カテコールカーボネートなどのジオキシベンゼン・ジオキシナフタレン・ジオキシアントラセンなどから誘導される酸素含有環状構造を有する芳香族化合物、ベンゾフラン・ジベンゾフランなどの酸素含有芳香環を有する芳香族化合物、チオフェン・ベンゾチオフェン・ジベンゾチオフェンなどの硫黄含有芳香環を有する芳香族化合物、ピリジン・キノリン・アクリジン・インドール・カルバゾールなどの窒素含有芳香環を有する芳香族化合物、およびこれらの置換体が挙げられる。

【0032】ヒドラジン及び／又は芳香族化合物の電解質への添加量は、任意に選択することができるが、電解質全体に対し、0.01~10重量%であることが好ましく、特に好ましくは0.05~5重量%である。

【0033】また、電解質には放電や充放電特性を改良する目的で、他の化合物を添加しても良い。例えば、トリエチルフォスファイト、トリエタノールアミン、環状エーテル、エチレンジアミン、n-ブタジウム、ヘキサリン酸トリアミド、エチレングリコールジアルキルエーテル、第四級アンモニウム塩、ポリエチレングリコール、ピロール、2-メトキシエタノール、AlCl₃、トリエチレンホスホリアミド、トリアルキルホスフィン、モルフォリン、カルボニル基を持つアリール化合物、12-クラウン-4のようなクラウンエーテル類、ヘキサメチルホスホリクトリアミドと4-アルキルモルホリン、二環性の三級アミン、オイル、四級ホスホニウム塩、三級スルホニウム塩などを挙げることができる。

【0034】また、電解液を不燃性にするために含ハロゲン溶媒、例えば、四塩化炭素、三弗化塩化エチレンを電解液に含ませることができる。また、高温保存に適性をもたせるために電解液に炭酸ガスを含ませることができる。

【0035】本発明で使用する溶媒としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、γ-ブチロラクトン、ギ酸メチル、酢酸メチル、1, 2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシド、1, 3-ジオキサラン、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキサラン、ジオキサン、アセトニトリル、ニトロメタン、エチルモノブタジウム、リン酸トリエステル、トリメトキシメタン、ジオキサラン誘導体、スルホラン、3-メチル-2-オキサゾリジノン、プロピレンカーボネート誘導体、テトラヒドロフラン誘導体、エチルエーテル、1, 3-プロパンサルトンなどの非プロトン性有機溶媒を挙げることができ、これらの一種または二種以上を混合して使用する。

る。これらのなかでは、カーボネート系の溶媒が好ましく、環状カーボネートと非環状カーボネートを混合して用いるのが特に好ましい。環状カーボネートとしてはエチレンカーボネート、プロピレンカーボネートが好ましい。また、非環状カーボネートとしては、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネートを好ましい。本発明で使用する電解液としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、1, 2-ジメトキシエタン、ジメチルカーボネートあるいはジエチルカーボネートを適宜混合した電解液に LiCF_3SO_3 、 LiClO_4 、 LiBF_4 および／または LiPF_6 を含む電解液が好ましい。特にプロピレンカーボネートもしくはエチレンカーボネートの少なくとも一方とジメチルカーボネートもしくはジエチルカーボネートの少なくとも一方の混合溶媒に、 LiCF_3SO_3 、 LiClO_4 、もしくは LiBF_4 の中から選ばれた少なくとも一種の塩と LiPF_6 を含む電解液が好ましい。これら電解液を電池内に添加する量は特に限定されず、正極材料や負極材料の量や電池のサイズに応じて用いることができる。

【0036】電解液は、全量を1回で注入してもよいが、2回以上に分けて注入することが好ましい。2回以上に分けて注入する場合、それぞれの液は同じ組成でも、違う組成（例えば、非水溶媒あるいは非水溶媒にリチウム塩を溶解した溶液を注入した後、前記溶媒より粘度の高い非水溶媒あるいは非水溶媒にリチウム塩を溶解した溶液を注入）でも良い。また、電解液の注入時間の短縮等のために、電池缶を減圧したり、電池缶に遠心力や超音波をかけることを行ってもよい。

【0037】本発明の負極に使用される好ましい炭素材料は、難黒鉛化炭素材料と黒鉛系炭素材料であり、面間隔、密度および結晶子サイズの規定された炭素材料（特開昭62-122, 066号、特開平2-66, 856号、同3-245, 473号）、天然黒鉛と人造黒鉛の混合物（特開平5-290, 844号）、気相成長炭素材料（特開昭63-24, 555号、同63-13, 282号、同63-58, 763号、特開平6-212, 617号）、ピッチ焼成により合成されたメゾフェース炭素材料（特開平5-307, 957号、同5-307, 958号、同7-85, 862号、同8-315, 820号）、被覆層を有する黒鉛（特開平6-84, 516号）などの炭素材料を挙げることができる。

【0038】更に、炭素材料として、フルフリルアルコール樹脂（PFA）を単独あるいはリン化合物・ホウ素化合物とともに不活性雰囲気下で焼成して得られる炭素材料（西美緒：日本エネルギー学会誌、71巻、828頁、1992年）、バラキシリレングリコールが添加されたコールタールピッチを不活性雰囲気下で焼成して得られる難黒鉛性炭素材料、フェノール樹脂を不活性雰囲気下で焼成して得られるポリアセン類似構造を有する難

黒鉛性炭素材料（ジェイ・アール・ダーンら、カーボン、34巻、1501頁、1996年）、メソカーボンマイクロビーズ（MCMB）を不活性雰囲気下で1000℃以下で焼成して得られる非晶質炭素材料（ジャーナル オブ エレクトロケミカル ソサエティ、142巻、1041頁、1995年）、ポリパラフェニレンを不活性雰囲気下で1000℃以下で焼成して得られる非晶質炭素材料（遠藤守信ら、炭素、155巻、315頁、1992）などを挙げることができる。

【0039】また、炭素材料と併用して、リチウムとリチウムがイオン化された金属間化合物を形成可能なケイ素、ゲルマニウム、錫、鉛などの非酸化物系材料、無機酸化物または無機カルコゲナイドを使用することも可能である。

【0040】本発明で用いられる正極活物質は、可逆的にリチウムイオンを挿入・放出できるリチウム含有遷移金属複合酸化物である。

【0041】好ましいリチウム含有遷移金属複合酸化物としては、リチウムを含有し、かつ、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、MoおよびWから選ばれる少なくとも1種の元素を含む酸化物（特開昭55-138, 131号、同58-220, 362号、同62-256, 371号、同62-90, 863号、同62-264, 560号、同63-114, 065号、同63-121, 258号、同63-211, 565号、同62-176, 054号）などが挙げられる。また、リチウム以外のアルカリ金属（周期律表の第1（IA）族、第2（IIA）族の元素）、および／またはAl、Ga、In、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi、Si、P、Bなどを含有していてもよい。混合量は遷移金属に対して0～30mol%が好ましい。

【0042】本発明で用いられるリチウム含有遷移金属複合酸化物正極活物質としてさらに好ましいものは、 Li_xMO_2 （ $\text{M}=\text{Co}$ 、 Ni 、 Fe および Mn から選ばれる少なくとも1種の原子、 $x=0.02$ 以上1.2以下）を含む材料または $\text{Li}_y\text{Mn}_2\text{O}_4$ （ $y=0.02$ 以上2以下）で表されるスピネル構造を有する材料である。前者は、具体的には Li_xCoO_2 、 Li_xNiO_2 、 Li_xMnO_2 、 $\text{Li}_x\text{Co}_j\text{Ni}_{1-j}\text{O}_2$ 、（ここで $x=0.02\sim 1.2$ 、 $j=0.1\sim 0.9$ ）などが挙げられる。ここで、上記の x 値は、充放電開始前の値であり、充放電により増減する。

【0043】本発明の電極合剤には、活物質物質の他に導電剤や結着剤、フィラーが添加される。導電剤は、構成された電池において、化学変化を起こさない電子伝導性材料であれば何でもよい。通常、天然黒鉛（鱗状黒鉛、鱗片状黒鉛、土状黒鉛など）、人工黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、炭素繊維や金属粉（銅、ニッケル、アルミニウム、銀（特開昭63-148, 554号）など）、金属繊維あ

るいはポリフェニレン誘導体（特開昭59-20, 971号）などの導電性材料を1種またはこれらの混合物として含ませることができる。黒鉛とアセチレンブラックの併用がとくに好ましい。その添加量は、1〜50重量%が好ましく、特に2〜30重量%が好ましい。カーボンや黒鉛では、2〜15重量%が特に好ましい。

【0044】本発明では電極合剤を保持するための結着剤として、非プロトン性有機溶媒、リチウム塩が使用されるが、電解液との親和性のあるフッ素ゴム、エチレン-プロピレン-ジエンターポリマー（EPDM）、ポリビニルピロリドン、エチレン-プロピレン-ジエンターポリマー（EPDM）、スチレンブタジエンゴム、ポリブタジエンなどのポリマーなどが1種またはこれらの混合物として用いることができる。その結着剤の添加量は、1〜30重量%が好ましく、特に2〜10重量%が好ましい。

【0045】フィラーは、構成された電池において、化学変化を起こさない繊維状材料であれば何でも用いることができる。通常、ポリプロピレン、ポリエチレンなどのオレフィン系ポリマー、ガラス、炭素などの繊維が用いられる。フィラーの添加量は特に限定されないが、0〜30重量%が好ましい。

【0046】正・負極の集電体としては、構成された電池において化学変化を起こさない電子伝導体が用いられる。正極の集電体としては、アルミニウム、ステンレス鋼、ニッケル、チタンなどの他にアルミニウムやステンレス鋼の表面にカーボン、ニッケル、チタンあるいは銀を処理させたものが好ましく、特に好ましいのはアルミニウム、アルミニウム合金である。負極の集電体としては、銅、ステンレス鋼、ニッケル、チタンが好ましく、特に好ましいのは銅あるいは銅合金である。

【0047】集電体の形状は、通常フィルムシート状のものが使用されるが、ネット、パンチされたもの、ラス体、多孔質体、発泡体、繊維群の成形体なども用いることができる。厚みは、特に限定されないが、1〜500 μ mである。また、集電体表面は、表面処理により凹凸を付けることも望ましい。

【0048】塗布方法としては、例えば、リバースロール法、ダイレクトロール法、ブレード法、ナイフ法、エクストルージョン法、カーテン法、グラビア法、バー法、ディップ法及びスクイズ法を挙げることができる。その中でもブレード法、ナイフ法及びエクストルージョン法が好ましい。塗布は、0.1〜100m/分の速度で実施されることが好ましい。この際、合剤の溶液物性、乾燥性に合わせて、上記塗布方法を選定することにより、良好な塗布層の表面状態を得ることができる。塗布は、片面ずつ逐時でも両面同時でもよい。

【0049】また、塗布は連続でも間欠でもストライプでもよい。その塗布層の厚み、長さや巾は、電池の形状や大きさにより決められるが、片面の塗布層の厚みは、

ドライ後の圧縮された状態で、1〜2000 μ mが好ましい。

【0050】電極シート塗布物の乾燥及び脱水方法は、熱風、真空、赤外線、遠赤外線、電子線及び低湿風を単独あるいは組み合わせた方法を用いることができる。乾燥温度は80〜350℃の範囲が好ましく、特に100〜250℃の範囲が好ましい。含水量は、電池全体で2000ppm以下が好ましく、正極合剤、負極合剤や電解質ではそれぞれ500ppm以下にすることが好ましい。シートへのプレス法は、一般に採用されている方法を用いることができるが、特にカレンダープレス法が好ましい。プレス圧は、特に限定されないが、0.2〜3t/cm²が好ましい。カレンダープレス法のプレス速度は0.1〜50m/分が好ましく、プレス温度は室温〜200℃が好ましい。正極シートに対する負極シート幅の比は、0.9〜1.1が好ましく、0.95〜1.0が特に好ましい。正極活物質と負極材料の含有量比は、化合物種類や合剤処方により異なる。

【0051】本発明のセパレーターは、安全性確保のため80℃以上で上記の隙間を閉塞して抵抗を上げ、電流を遮断する機能を持つことが必要であり、閉塞温度が90℃以上、180℃以下であることが好ましい。

【0052】セパレーターの孔の形状は通常円形や楕円形で、大きさは0.05 μ mから30 μ mであり、0.1 μ mから20 μ mが好ましい。さらに延伸法、相分離法で作った場合のように、棒状や不定形の孔であってもよい。これらの隙間の占める比率すなわち気孔率は20%から90%であり、35%から80%が好ましい。これらのセパレーターは、ポリエチレン、ポリプロピレンなどの単一の材料であっても、2種以上複合化材料であってもよい。特に孔径、気孔率や孔の閉塞温度などを変えた2種以上の微多孔フィルムを積層したものが特に好ましい。

【0053】本発明で利用できる電池缶および電池蓋は材質としてニッケルメッキを施した鉄鋼板、ステンレス鋼板（SUS304、SUS304L、SUS304N、SUS316、SUS316L、SUS430、SUS444等）、ニッケルメッキを施したステンレス鋼板（同上）、アルミニウムまたはその合金、ニッケル、チタン、銅であり、形状として、真円形筒状、楕円形筒状、正方形筒状、長方形筒状である。特に、外装缶が負極端子を兼ねる場合は、ステンレス鋼板、ニッケルメッキを施した鉄鋼板が好ましく、外装缶が正極端子を兼ねる場合は、ステンレス鋼板、アルミニウムまたはその合金が好ましい。電池缶の形状はボタン、コイン、シート、シリンダー、角などのいずれでも良い。

【0054】電池内での異常反応による内圧上昇や暴走反応を防止するために、弁体と電流遮断素子を組み込むことが好ましい。特に、封口部に内圧上昇により弁が破壊されて内圧を開放する弁体と、弁体の変位に対応して

作動する電流遮断スイッチを組み合わせて封口部に組み込むとより好ましい。これらの圧力感応弁体と電流遮断スイッチは、特開平2-112151号公開公報、同2-288063号公開公報、同6-215760号公開公報、同9-92334号公開公報等に記載されているものを用いることができる。この他、従来から知られている種々の安全素子（例えば、ヒューズ、バイメタル、PTC素子等）を備えても良い。

【0055】本発明で使用するリード板には、電気伝導性をもつ金属（例えば、鉄、ニッケル、チタン、クロム、モリブデン、銅、アルミニウム等）やそれらの合金を用いることができる。電池蓋、電池缶、電極シート、リード板の溶接法は、公知の方法（例、直流又は交流の電気溶接、レーザー溶接、超音波溶接）を用いることができる。封口用シール剤は、アスファルト等の従来から知られている化合物や混合物を用いることができる。

【0056】缶やリード板は、電気伝導性をもつ金属や合金を用いることができる。例えば、鉄、ニッケル、チタン、クロム、モリブデン、銅、アルミニウムなどの金属あるいはそれらの合金が用いられる。

【0057】本発明で使用するガスケットは、材質として、オレフィン系ポリマー、フッ素系ポリマー、セルロース系ポリマー、ポリイミド、ポリアミドであり、耐有機溶媒性及び低水分透過性から、オレフィン系ポリマーが好ましく、特にプロピレン主体のポリマーが好ましい。さらに、プロピレンとエチレンのブロック共重合ポリマーであることが好ましい。

【0058】本発明の非水二次電池の用途は、特に限定されないが、例えば、電子機器に搭載する場合、ノートパソコン、ペン入力パソコン、モバイルパソコン、電子ブックプレーヤー、携帯電話、コードレスフォン子機、ページャー、ハンディターミナル、携帯ファックス、携帯コピー、携帯プリンター、ヘッドフォンステレオ、ビデオムービー、液晶テレビ、ハンディークリーナー、ポータブルCD、ミニディスク、電気シェーバー、トランシーバー、電子手帳、電卓、メモリーカード、携帯テープレコーダー、ラジオ、バックアップ電源、メモリーカードなどが挙げられる。その他民生用として、モーター、照明器具、玩具、ゲーム機器、ロードコンディショナー、時計、ストロボ、カメラ、医療機器（ペースメーカー、補聴器、肩もみ機など）などが挙げられる。更に、太陽電池と組み合わせもできる。

【0059】

【実施例】以下に具体例をあげ、本発明をさらに詳しく説明するが、発明の主旨を越えない限り、本発明は実施

例に限定されるものではない。

【0060】〔Li箔貼付多層負極シート作成例-1〕天然黒鉛（C-1）を190g、導電剤として人造黒鉛30g、結着剤としてポリ弗化ビニリデンを9gをN-メチルピロリドン500mlを媒体として混練して負極合剤スラリーを得た。次に α -アルミナ45重量部、グラファイト7重量部、ポリ弗化ビニリデン3重量部、N-メチルピロリドン100重量部の割合で混合し、補助層スラリーを得た。負極合剤スラリーを下層、補助層スラリーを上層として厚さ18 μ mの銅箔の両面にブレードコーターを使って塗設し、150℃乾燥後ローラプレス機により圧縮成形して厚さ136 μ m×幅55mmの負極シート前駆体を作成した。これを長さ540mmに切断後、端部にニッケル製のリード板を溶接した後、露点-40℃以下の乾燥空気中で230℃で遠赤外線ヒーターを用いて1時間熱処理を行った。熱処理後の負極シート前駆体の両面に各々幅4mm×長さ52mmに裁断した厚さ35 μ mのストライプ状リチウム箔（純度99.8%）5枚を負極シート前駆体の長さと同様に直角に90mm間隔で貼り付けし、表1に示す負極シートANL-1を作成した。

【0061】〔Li箔貼付多層負極シート作成例-2〕天然黒鉛（C-1）に替えて、特開平5-182,664号公報に記載の材料（C-2）、特開平7-85,862号公報に記載のメゾフェースピッチを焼成した微小繊維材料（C-3）、特開昭63-58,763号公報に記載の気相成長炭素（C-4）を用い、Li箔貼付多層負極シート作成例-1と同様に、負極シート前駆体を作成し、同様に、端部へのニッケル製のリード板を溶接と、リチウム箔（純度99.8%）を負極シート前駆体の長さと同様にストライプ状に貼り付けを行い、表1に示す負極シートANL-2、3、4を作成した。

【0062】〔Li箔を貼付しない多層負極シート作成例〕さらに、後述する比較例の電池用負極シートAN-1、2、3、4を作成した。すなわち、Li箔貼付多層負極シート作成例-1、2で圧縮成形した厚さ136 μ m×幅55mmの負極シート前駆体を長さ540mmに切断後、端部にニッケル製のリード板を溶接した後、露点-40℃以下の乾燥空気中で230℃で遠赤外線ヒーターを用いて1時間熱処理し、リチウム箔を貼付することなく、表1に示す負極シートAN-1、2、3、4とした。

【0063】

【表1】

表1

負極シート	材料番号	負極材料	Li箔貼付重量 mg：負極シート両面
ANL-1	C-1	天然黒鉛	37
2	2	難黒鉛化性炭素材料	37
3	3	メゾフェースピッチ系炭素材料	37
4	4	気相成長炭素	37
AN-1	C-1	天然黒鉛	0
2	2	難黒鉛化性炭素材料	0
3	3	メゾフェースピッチ系炭素材料	0
4	4	気相成長炭素	0

【0064】〔正極シート作成例-1〕正極活物質 LiCoO_2 200gとアセチレンブラック10gとをホモジナイザーで混合し、続いて結着剤としてポリ沸化ビニリデン5gを混合し、N-メチル2-ピロリドン500mlを加え混練混合し、正極合剤ペーストを作成した。正極合剤ペーストをブレードコーターで厚さ30 μm のアルミニウム箔集電体の両面に塗布、150℃乾燥後ローラープレス機で圧縮成型し所定の大きさに裁断し、帯状の正極シートを作成した。さらにドライボックス（露点：-50℃以下の乾燥空気）中で遠赤外線ヒーターにて充分脱水乾燥し、これを長さ495mmに切断後、端部にアルミニウム製のリード板を溶接して厚さ165 μm 、幅53.5mm×長さ495mmの正極シートを作製した（CA-1）。

【0065】〔電解液作成例-1〕次に、アルゴン雰囲気200ccの細口のポリプロピレン容器に65.3gのジエチルカーボネートをいれ、これに液温が30℃を越えないように注意しながら、22.2gのエチレンカーボネートを少量ずつ溶解した。次に、1，2-ビス*

*（エトキシカルボニル）-1，2-ジメチルヒドラジン0.8gを溶解し、次いで0.4gの LiBF_4 、12.1gの LiPF_6 を液温が30℃を越えないように注意しながら、それぞれ順番に上記ポリプロピレン容器に少量ずつ溶解した。得られた電解液は比重1.135で無色透明の液体であった（表2：S11）。水分は18ppm（京都電子製 商品名MKC-210型カールフischer水分測定装置で測定）、遊離酸分は24ppm（ブロムチモールブルーを指示薬とし、0.1規定 NaOH 水溶液を用いて中和滴定して測定）であった。

【0066】〔電解液作成例-2〕電解液作成例-1と同様の手順で表2に示す次の7種の電解液S12、13、14、15、16、17、18を作製した。

【0067】〔比較例用電解液作成例〕さらに、後述の比較例用の電解液として、本発明の添加剤を含有しない3種の電解液S21、25、28（表2）を作製した。

【0068】

【表2】

表2

電解液 No.	溶 媒			添 加 剤		リチウム塩	
	DEC (g)	EC (g)	PC (g)	材 料	(g)	LiBF ₄ (g)	LiPF ₆ (g)
S11	63.5	22.2	—	1,2-ビス(エトキシカル ボニル)-1,2-ジメチル ヒドラジン	0.8	0.4	12.1
12	"	"	—	1,2-ビス(エトキシカル ボニル)-1,2-ジメチルヒ ドラジン/ベンゾフラン	0.4/0.4	0.4	12.1
13	"	"	—	ベンゾフラン	1.6	—	12.5
14	"	"	—	ベンゾチオフェン	0.8	0.4	12.1
15	"	11.1	11.1	アクリジン	"	"	"
16	"	"	"	アクリジン	"	"	"
17	"	"	"	"	1.6	"	"
18	"	—	22.2	"	"	"	"
S21	63.5	22.2	—	—	—	0.4	12.1
25	"	11.1	11.1	—	—	"	"
28	"	—	22.2	—	—	"	"

表中の略称 DEC: ジエチルカーボネート

EC: エチレンカーボネート

PC: プロピレンカーボネート

【0069】〔実施例-1〕円筒型電池の作り方をその概念図である図1に従い説明する。Li箔貼付多層負極シート、正極シートはそれぞれ露点-40℃以下の乾燥空气中で230℃で30分脱水乾燥した。ドライ雰囲気中で、脱水乾燥済みの正極シート(CA-1)(1)、微孔性ポリエチレンフィルム製セパレーター(3)、脱水乾燥済みのLi箔貼付多層負極シート(ANL-1)(2)、さらにセパレーター(3)の順に積層し、これを渦巻き状に巻回した。この巻回した電極群を負極端子を兼ねるニッケルメッキを施した鉄製の有底円筒型電池缶(4)に収納した。さらに、電解液作成例で作成した電解液(S11)を電池缶に注入した。正極端子を有する電池蓋をガスケット(6)を介してかしめて円筒型電池(B-1)を作成した。尚、正極端子となる電池蓋(5)は正極シート(1)と、電池缶(4)は負極シート(2)とあらかじめリード端子により接続した。尚、(7)は安全弁である。この後40℃で7日間放置した後、下記性能評価を行った。

【0070】作製した円筒形電池(B-1)は常温で

* 1. 2Aで充電する。この場合、充電は4.2Vまで定電流で充電し、充電開始から2.5時間が経過するまで4.2Vで一定に保つように充電電流を制御する。放電は1.2Aで2.8Vまで定電流で実施した。この際の放電容量に対する充電容量の比をクーロン効率とする。この後、同様の充放電条件で、充電終止電圧4.2V、放電終止電圧2.8V、1.2Aで充放電し、その時の第5サイクルの値を放電容量とする。また、充放電を繰り返した200サイクル目の容量維持率とする。クーロン効率、放電容量、200サイクル目の容量維持率の結果を表3に示す。

【0071】〔実施例-2〕実施例-1と同様に、Li箔貼付多層負極シート、正極シート、電解液を表3のように組合せた円筒型電池B-2～12を作成し、クーロン効率、放電容量、200サイクル目の容量維持率の結果を表3に示す。

【0072】

【表3】

* 1. 2Aで充電する。この場合、充電は4.2Vまで定電流で充電し、充電開始から2.5時間が経過するまで4.2Vで一定に保つように充電電流を制御する。放電は1.2Aで2.8Vまで定電流で実施した。この際の放電容量に対する充電容量の比をクーロン効率とする。この後、同様の充放電条件で、充電終止電圧4.2V、放電終止電圧2.8V、1.2Aで充放電し、その時の第5サイクルの値を放電容量とする。また、充放電を繰り返した200サイクル目の容量維持率とする。クーロン効率、放電容量、200サイクル目の容量維持率の結果を表3に示す。

表3

電池 番号	負極 シート	正極 シート	電解液	クーロン 効率	放電容量 (mAh)	200 サイクル 容量維持 率(%)
B-1	ANL-1	CA-1	S 1 1	0. 9 8	1 7 0 0	8 7
2	2	"	"	0. 9 4	1 5 7 0	8 0
3	3	"	"	0. 9 6	1 6 7 0	8 8
4	4	"	"	0. 9 7	1 6 5 0	8 5
5	ANL-1	"	S 1 2	0. 9 9	1 7 2 0	8 4
6	2	"	1 3	0. 9 7	1 5 2 0	8 6
7	3	"	1 2	0. 9 8	1 6 8 0	8 2
8	4	"	1 4	0. 9 4	1 6 4 0	7 8
9	ANL-1	"	1 5	0. 9 6	1 6 5 0	8 5
10	"	"	1 6	0. 9 5	1 6 9 0	8 3
11	"	"	1 7	0. 9 3	1 6 7 0	8 6
12	"	"	1 8	0. 9 2	1 6 6 0	8 8

【0073】〔比較例-1〕負極シート（AN-1）を用い、実施例-1と同様に、微孔性ポリエチレンフィルムセパレーター、ドライ雰囲気中で幅53、5mm×長さ495mmの正極シートと電解液（S21）を組合せた円筒型電池BR-1を作成した後、実施例-1と同条件でクーロン効率、放電容量、200サイクル目の容量維持率を評価した結果を表4に示す。

【0074】〔比較例-2〕負極シートAN-1を用

20*い、実施例-1と同様に、微孔性ポリエチレンフィルムセパレーター、ドライ雰囲気中で幅53、5mm×長さ495mmの正極シート、電解液を表4のように組合せた円筒型電池BR-2～7を作成し、クーロン効率、放電容量、200サイクル目の容量維持率を評価した結果を表4に示す。

【0075】

【表4】

表4

電池 番号	負極 シート	正極 シート	電解液	クーロン 効率	放電容量 (mAh)	200 サイクル 容量維持 率(%)
BR-1	AN-1	CA-1	S 1 1	0. 8 4	1 5 3 0	8 3
2	"	"	1 5	0. 8 0	1 4 8 5	8 3
3	"	"	1 8	0. 7 8	1 5 0 0	8 6
4	AN-1	CA-1	2 5	0. 4 1	6 6 0	—
5	"	"	2 8	0. 3 8	5 8 0	—
BR-6	ANL-1	CA-1	S 2 1	0. 9 4	1 6 2 0	8 2
7	"	"	2 5	0. 4 8	8 2 0	—

【0076】本発明のLi箔貼付多層負極シートと添加剤として少なくとも1種のヒドラジン誘導体及び／又は芳香族化合物を含有する電解液使用の実施例1の電池（B-1）は、比較例-1の電池（BR-1）の性能を比較すると、クーロン効率が向上し、放電容量が10%ほど向上している。実施例2の電池（B-2～B-12）は、比較例2の電池（BR-2、3）の性能を比較すると、同様にクーロン効率と放電容量の向上が認められる。

【0077】電解液がヒドラジン誘導体及び／又は芳香*

※族化合物を含有していないS21を使用することの外は、本発明の実施例-1と同じ構成である比較例-2の電池BR-6は、クーロン効率と放電容量が比較例2のBR-1、2、3より良化するが、実施例1の電池（B-1）には及んでおらず、放電容量の向上には、Li箔貼付多層負極シートと添加剤として少なくとも1種のヒドラジン誘導体及び／又は芳香族化合物を含有する電解液とを併用することが必要であることを、示している。

【0078】電池の低温特性を改良するため、電解液溶媒として使用しているエチレンカーボネートの一部をブ

21

ロピレンカーボネートに置き換えた電解液S15～18、S25、28を使用した場合、実験例-2の電池（B-9～12）ではクーロン効率と放電容量の低下は顕著でないのに対して、比較例-2の電池（BR-4、5、7）ではクーロン効率と放電容量が著しく低下しており（200サイクル目までに充放電不能となった）、電解液にプロピレンカーボネートを含有し負極材料が天然黒鉛である非水二次電池の電解液添加剤の効果を示している。

【0079】正極活物質 LiCoO_2 を LiNiO_2 や LiMn_2O_4 に変えても同様な効果が得られた。

【0080】

【発明の効果】本発明により、炭素負極材料に予めリチ

22

ウムを担持した高容量の非水二次電池を提供できる。

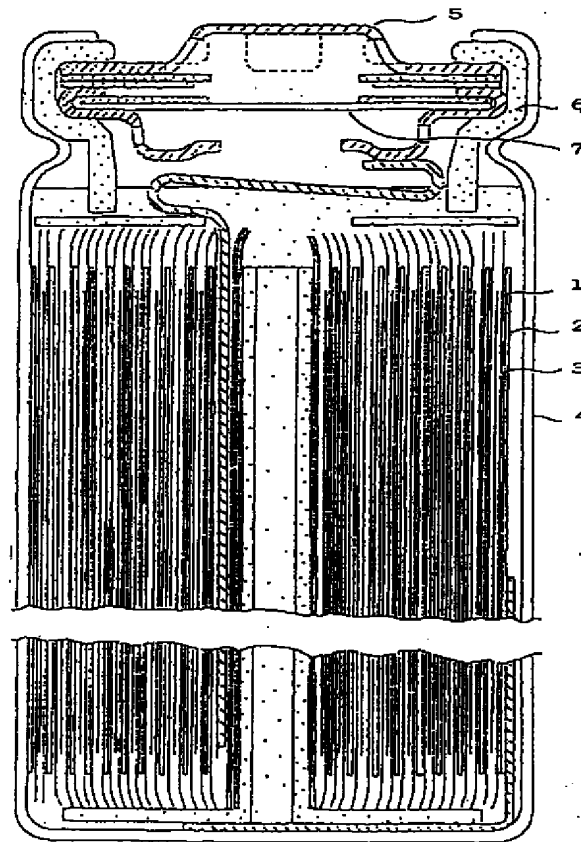
【図面の簡単な説明】

【図1】実施例に使用した円筒型電池の概念図を示したものである。

【符号の説明】

- 1 正極シート
- 2 負極シート
- 3 セパレーター
- 4 電池缶
- 5 電池蓋
- 6 ガスケット
- 7 安全弁

【図1】



フロントページの続き

F ターム(参考) 5H003 AA01 AA02 AA04 AA08 BA03
BB01 BB05 BB12 BC05 BD00
5H014 AA02 BB06 BB11 CC01 EE01
EE08 EE10 HH00
5H029 AJ02 AJ03 AJ14 AK02 AK03
AK05 AL06 AL07 AL11 AL19
AM02 AM03 AM04 AM05 AM07
BJ02 BJ12 BJ14 CJ08 CJ11
CJ22 DJ01 DJ04 DJ09 DJ16
DJ17 EJ13 HJ02

PAT-NO: JP02001015172A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2001015172 A
TITLE: NONAQUEOUS SECONDARY
BATTERY AND ITS MANUFACTURE
PUBN-DATE: January 19, 2001

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
MAEKAWA, YUKIO	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
FUJI PHOTO FILM CO LTD	N/A

APPL-NO: JP11240599
APPL-DATE: August 26, 1999

PRIORITY-DATA: 11118296 (April 26, 1999)

INT-CL (IPC): H01M010/40 , H01M004/02 , H01M004/58

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a nonaqueous secondary battery having a high capacity.

SOLUTION: In this nonaqueous secondary battery having a positive electrode sheet 1 containing a positive electrode active material having a transition metal composite oxide containing lithium as a main ingredient, and a negative electrode sheet 2 containing a carbon material capable of

storing and releasing lithium, and a nonaqueous electrolyte containing lithium salt, a negative electrode sheet formed by metal foil containing lithium as a main ingredient affixed in advance through an auxiliary layer and a nonaqueous electrolyte containing an aromatic compound as an additive are used.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO